

19 BUNDESREPUB
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 196 34 685 A 1

51 Int. Cl.⁶:
C 23 C 22/12
C 25 D 13/20

21 Aktenzeichen: 196 34 685.1
22 Anmeldetag: 28. 8. 96
43 Offenlegungstag: 5. 3. 98

DE 196 34 685 A 1

71 Anmelder:
Metallgesellschaft AG, 60323 Frankfurt, DE

72 Erfinder:
Kolberg, Thomas, 64646 Heppenheim, DE;
Schubach, Peter, 61130 Nidderau, DE

64 Wässrige Lösung und Verfahren zur Phosphatierung metallischer Oberflächen

57 Es wird eine wässrige, phosphathaltige Lösung zur Erzeugung von Phosphatschichten auf metallischen Oberflächen aus Eisen, Stahl, Zink, Zinklegierungen, Aluminium oder Aluminiumlegierungen beschrieben, die 0,3 bis 5 g Zn^{+2}/l , und 0,1 bis 3 g Nitroguanidin/l enthält, wobei der S-Wert 0,03 bis 0,3 und das Gewichtsverhältnis $\text{Zn} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 5$ bis $1 : 30$ beträgt. Ferner wird ein Verfahren zur Phosphatierung beschrieben, bei dem die metallischen Oberflächen gereinigt, anschließend mit der wässrigen Phosphatierungslösung während einer Zeit von 5 Sekunden bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 15 bis 70°C behandelt und schließlich mit Wasser gespült werden.

DE 196 34 685 A 1

Die Erfindung betrifft eine wäßrige, phosphathaltige Lösung zur Erzeugung von Phosphatschichten auf metallischen Oberflächen aus Eisen, Stahl, Zink, Zinklegierungen, Aluminium oder Aluminiumlegierungen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Phosphatierung unter Verwendung einer wäßrigen Phosphatierungs-

Aus der DE-PS 7 50 957 ist ein Verfahren zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Metallen, insbesondere von Eisen und Stahl, durch Behandlung in einer Lösung, die Phosphatüberzüge bildet, bekannt, bei dem die Lösung ein Beschleunigungsmittel enthält und bei dem als Beschleunigungsmittel Nitromethan, Nitrobenzol, Pikrinsäure, ein Nitranilin, ein Nitrophenol, eine Nitrobenzoesäure, ein Nitroresorcinol, Nitrobarstoff, ein Nitrourethan oder Nitroguanidin verwendet wird. Die optimale Konzentration für die einzelnen Beschleuniger ist unterschiedlich, sie liegt aber in den Phosphatierungslösungen im allgemeinen zwischen 0,01 und 0,4 Gew.-%. Für den Beschleuniger Nitroguanidin soll die optimale Konzentration 0,2 Gew.-% betragen.

Aus der DE-OS 38 00 835 ist ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen, insbesondere von Oberflächen aus Eisen, Stahl, Zink und deren Legierungen sowie Aluminium als Vorbehandlung für die Kaltumformung bekannt, bei dem man die Oberfläche ohne Aktivierung im Temperaturbereich von 30 bis 70°C mit einer wäßrigen Lösung in Kontakt bringt, die 10 bis 40 g Ca^{2+}/l , 20 bis 40 g Zn^{2+}/l , 10 bis 100 g $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$ sowie als Beschleuniger 10 bis 100 g NO_3^-/l und/oder 0,1 bis 2,0 g organische Nitroverbindungen pro Liter enthält, wobei die Lösung einen pH-Wert im Bereich von 2,0 bis 3,8 und ein Verhältnis von freier Säure zu Gesamtsäure von 1 : 4 bis 1 : 100 aufweist. Als Beschleuniger kann ein m-Nitrobenzolsulfonat und/oder Nitroguanidin verwendet werden. Die nach dem bekannte Verfahren erzeugten Phosphatschichten haben Schichtgewichte von 3 bis 9 g/m².

Obwohl es an sich bekannt ist, daß Nitroguanidin bei der Phosphatierung metallischer Oberflächen als Beschleuniger verwendet werden kann, stößt der praktische Einsatz dieses Beschleunigers auf Schwierigkeiten, denn die erzielten Resultate der Phosphatierung sind sehr häufig unbefriedigend. Dies ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß die Wirkung des Beschleunigers Nitroguanidin sehr stark von den anorganischen Bestandteilen der Phosphatierungslösung und der Konzentration der anorganischen Bestandteile in der Phosphatierungslösung abhängig ist, so daß die unter Verwendung von Nitroguanidin erzeugten Phosphatschichten nur dann gute Gebrauchseigenschaften haben, wenn es gelingt, eine Phosphatierungslösung bereitzustellen, in der die einzelnen Bestandteile so aufeinander abgestimmt sind, daß bei Verwendung des Nitroguanidins als Beschleuniger auch im Dauerbetrieb Phosphatschichten von guter, gleichbleibender Qualität erzeugt werden können. Es kommt hinzu, daß die Wechselwirkungen zwischen dem Nitroguanidin und den übrigen Bestandteilen der Phosphatierungslösung nicht durch theoretische Überlegungen oder einfache Versuche vorhergesagt bzw. ermittelt werden können, sondern nur durch umfangreiche Versuchstätigkeit an unterschiedlichen Phosphatierungssystemen zu bestimmen sind. Die häufig unbefriedigenden Resultate sind auch auf die schlechte Wasserlöslichkeit bzw. die ungleichmäßige Verteilung des Nitroguanidins zurückzuführen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine wäßrige Lösung zur Phosphatierung metallischer Oberflächen zu schaffen, die als Beschleuniger Nitroguanidin enthält und deren übrige Bestandteile so aufeinander abgestimmt sind, daß die bei der Phosphatierung gebildeten Phosphatschichten feinkristallin sind, ein niedriges Schichtgewicht aufweisen, eine gute Lackhaftung ermöglichen und einen guten Korrosionsschutz gewährleisten. Ferner liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Phosphatierung zu schaffen, das die erfindungsgemäße Phosphatierungslösung verwendet, wobei das Verfahren bei möglichst niedrigen Temperaturen arbeiten soll, für die Phosphatierung unterschiedlicher metallischer Oberflächen eingesetzt werden kann und unter Verwendung einfacher technischer Mittel sowie betriebssicher arbeiten muß.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird durch die Schaffung einer wäßrigen, phosphathaltigen Lösung zur Erzeugung von Phosphatschichten auf metallischen Oberflächen aus Eisen, Stahl, Zink, Zinklegierungen, Aluminium oder Aluminiumlegierung gelöst, die 0,3 bis 5 g Zn^{2+}/l und 0,1 bis 3 g Nitroguanidin/l enthält, wobei der S-Wert 0,03 bis 0,3 und das Gewichtsverhältnis $\text{Zn} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 5$ bis $1 : 30$ beträgt, und die feinkristalline Phosphatschichten erzeugt, in denen die Kristallite eine maximale Kantenlänge < 15 µm haben. In überraschender Weise hat sich gezeigt, daß mit der erfindungsgemäßen Phosphatierungslösung sehr feinkristalline Phosphatschichten erzeugt werden können, die eine ausgezeichnete Lackhaftung und einen guten Korrosionsschutz bewirken. Die Kristallite besitzen eine plattenartige, quaderartige oder würfelartige Form und haben immer eine maximale Kantenlänge < 15 µm, die in der Regel sogar < 10 µm ist. Ferner eignet sich die erfindungsgemäße Phosphatierungslösung sehr gut zur Phosphatierung von Hohlräumen. Die auf den metallischen Gegenständen aus der erfindungsgemäßen Phosphatierungslösung abgeschiedenen Phosphatschichten haben ein Schichtgewicht von 1,5 bis 3,5 g/m², vorzugsweise von 1,5 bis 3 g/m², wodurch die Lackhaftung in vorteilhafter Weise begünstigt ist. Bei einem Zinkgehalt > 5 g/l verschlechtern sich die Korrosionsschutzeigenschaften und die Lackhaftung signifikant.

Das $\text{Zn} : \text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis bezieht sich auf das Gesamt- P_2O_5 . Die Bestimmung des Gesamt- P_2O_5 basiert auf der Titration der Phosphorsäure und/oder der primären Phosphate vom Äquivalenzpunkt des primären Phosphats bis zum Äquivalenzpunkt des sekundären Phosphats. Der S-Wert gibt das Verhältnis von freier Säure, berechnet als freies P_2O_5 , zum Gesamt- P_2O_5 an. Die Definitionen und Bestimmungsmethoden für das Gesamt- P_2O_5 und das freie P_2O_5 sind in der Veröffentlichung von W. Rausch "Die Phosphatierung von Metallen", 1988, Seiten 299 bis 304, ausführlich erläutert.

Nach der Erfindung ist es besonders vorteilhaft, wenn die wäßrige, phosphathaltige Lösung 0,3 bis 3 g Zn^{2+}/l und 0,1 bis 3 g Nitroguanidin/l enthält, wobei der S-Wert 0,03 bis 0,3 und das Gewichtsverhältnis $\text{Zn} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 5$ bis $1 : 30$ beträgt. Mit dieser erfindungsgemäßen Lösung, die sich wegen ihres Zink-Gehalts von 0,3 bis 3 g/l zur Durchführung der Niedrigzink-Phosphatierung eignet, wurden insgesamt besonders gute Arbeitsergebnisse

erzielt.

Nach der Erfindung ist vorgesehen, daß die wäßrige Lösung 0,5 bis 20 g NO_3^-/l enthält. Der erfindungsgemäße Nitratgehalt begünstigt in vorteilhafter Weise die Einhaltung des optimalen Schichtgewichts von 1,5 bis 3,5 g/m². Das Nitrat wird der Phosphatierungslösung in Form von Alkalinitraten und/oder durch die im System vorhandenen Kationen, z. B. als Zinknitrat, und/oder als HNO_3 zugegeben. Da auch die nitratfreie wäßrige Lösung gute Phosphatierungsergebnisse liefert, ist die an sich bekannte Beschleunigungswirkung des Nitrats im vorliegenden Fall mit großer Wahrscheinlichkeit von untergeordneter Bedeutung.

Nach der Erfindung ist ferner vorgesehen, daß die Phosphatierungslösung 0,01 bis 3 g Mn^{2+}/l und/oder 0,01 bis 3 g Ni^{2+}/l und/oder 1 bis 100 mg Cu^{2+}/l und/oder 10 bis 300 mg Co^{2+}/l enthält. Diese Metallionen werden in die Phosphatschicht eingebaut und verbessern insbesondere die Lackhaftung.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die wäßrige Phosphatierungslösung 0,01 bis 3 g F⁻/l und/oder 0,05 bis 3,5 g/l komplexe Fluoride, vorzugsweise $(\text{SiF}_6)^{2-}$ oder $(\text{BF}_4)^-$ enthält. Das Fluorid wird der Phosphatierungslösung dann zugegeben, wenn aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen bestehende metallische Oberflächen phosphatiert werden sollen. Die komplexen Fluoride werden der Phosphatierungslösung insbesondere zur Stabilisierung zugegeben, wodurch eine längere Standzeit der Phosphatierungsbäder erreicht wird.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird ferner durch die Schaffung eines Verfahrens zur Phosphatierung gelöst, bei dem die metallischen Oberflächen gereinigt, anschließend mit der wäßrigen, phosphathaltigen Phosphatierungslösung während einer Zeit von 5 Sekunden bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 15 bis 70°C behandelt und schließlich mit Wasser gespült werden. Dieses Verfahren kann mit einfachen technischen Mitteln durchgeführt werden und arbeitet außerordentlich betriebssicher. Die mit dem Verfahren erzeugten Phosphatschichten haben eine gleichbleibend gute Qualität, die auch bei einer längeren Betriebszeit des Phosphatierungsbades nicht abnimmt. Die Mindest-Phosphatierzeit ist beim erfindungsgemäßen Verfahren geringer als bei bekannten Niedrigzinkverfahren, die mit den üblichen Beschleunigern arbeiten. Als Mindest-Phosphatierzeit gilt die Zeit, in der die Oberfläche zu 100% mit einer Phosphatschicht bedeckt ist.

Nach der Erfindung ist vorgesehen, daß die Behandlung der metallischen Oberflächen mit der Phosphatierungslösung durch Spritzen, Tauchen, Spritztauchen oder Aufwalzen erfolgt. Diese Arbeitstechniken eröffnen dem erfindungsgemäßen Verfahren ein sehr breites und unterschiedliches Anwendungsspektrum. Nach der Erfindung hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die zum Spritzen verwendete Phosphatierungslösung ein Gewichtsverhältnis $\text{Zn} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 10$ bis $1 : 30$ aufweist und wenn die zum Tauchen verwendete Phosphatierungslösung ein Gewichtsverhältnis $\text{Zn} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1 : 5$ bis $1 : 18$ aufweist.

Nach der Erfindung ist es oft vorteilhaft, wenn die metallischen Oberflächen nach der Reinigung mit einem Aktivierungsmittel behandelt werden, das ein titanhaltiges Phosphat enthält. Hierdurch wird die Bildung einer geschlossenen, feinkristallinen Zinkphosphatschicht unterstützt.

Schließlich ist nach der Erfindung vorgesehen, daß die metallischen Oberflächen nach dem der Phosphatierung folgenden Spülvorgang mit einem Passivierungsmittel nachbehandelt werden. Die verwendeten Passivierungsmittel können sowohl Cr-haltig als auch Cr-frei sein.

Bei der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren vorgesehenen Reinigung der metallischen Oberflächen werden sowohl mechanische Verunreinigungen als auch anhaftende Fette von der zu phosphatierenden Oberfläche entfernt. Die Reinigung der metallischen Oberflächen gehört zum bekannten Stand der Technik und kann vorteilhaft mit einem wäßrig-alkalischen Reiniger durchgeführt werden. Es ist zweckmäßig, wenn die metallischen Oberflächen nach der Reinigung mit Wasser gespült werden. Das Spülen der gereinigten bzw. der phosphatierten metallischen Oberflächen erfolgt entweder mit Leitungswasser oder mit entsalztem Wasser.

Die erfindungsgemäße Phosphatierungslösung wird dadurch hergestellt, daß ca. 30 bis 90 g eines Konzentrats, welches die anorganischen Bestandteile der Phosphatierungslösung sowie Wasser enthält, mit Wasser auf 1 l aufgefüllt werden. Anschließend wird die vorgesehene Menge des Nitroguanidins in Form einer Suspension oder als Pulver in die Phosphatierungslösung eingebracht. Die Lösung ist dann gebrauchsfertig und die während der Phosphatierung verbrauchten Substanzen können kontinuierlich durch Zugabe des Konzentrats und des Nitroguanidins ergänzt werden.

Um die schwierige Dosierung des Nitroguanidins als Pulver zu vermeiden, ist nach der Erfindung vorgesehen, daß das Nitroguanidin in Form einer stabilisierten Suspension in die wäßrige Lösung eingebracht wird. Erfindungsgemäß wird die Suspension mit einem Schichtsilikat stabilisiert. Diese Suspension enthält 100 bis 300 g Nitroguanidin/l, 10 bis 30 g Schichtsilikat/l und Rest Wasser. Sie ist durch Pumpen gut förderbar und über 12 Monate stabil, d. h., daß sich das Nitroguanidin auch nach längerer Zeit nicht absetzt. Die Suspension wird dadurch hergestellt, daß in 1 l vollentsalztem Wasser das Schichtsilikat suspendiert und danach das Nitroguanidin eingeführt wird. Bei dem in der Phosphatierungslösung herrschenden pH-Wert von 2 bis 3 wird die Suspension zerstört, und das Nitroguanidin wird in feiner Verteilung freigesetzt. Nach der Erfindung haben sich als Schichtsilikate $[\text{Mg}_2(\text{Si}_{7,4}\text{Al}_{0,6})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]\text{Na}_{0,6} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $[(\text{Mg}_{5,4}\text{Li}_{0,6})\text{Si}_7\text{O}_{20}(\text{OH}_3\text{F})_4]\text{Na}_{0,6} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ besonders bewährt. Hierbei handelt es sich um synthetisch hergestellte Dreischichtsilikate vom Smectit-Typ. Die Schichtsilikate haben keine nachteilige Wirkung auf die Bildung der Phosphatschichten. Neben ihrer eigentlichen vorteilhaften Wirkung verbessern sie aber auch die Sedimentation des Phosphatschlammes und erhöhen seinen Festkörperanteil.

Der Gegenstand der Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Die Ausführungsbeispiele 1 und 2 wurden unter Anwendung folgender Verfahrensschritte durchgeführt:

a) Die Oberflächen von aus Stahlblech bestehenden metallischen Gegenständen wurden mit einem schwach alkalischen Reiniger (2%ige wäßrige Lösung) während 5 Minuten bei 60°C gereinigt und insbesondere entfettet.

- b) Es folgte eine Reinigung mit Leitungswasser während 0,5 Minuten bei Raumtemperatur.
 c) Anschließend erfolgte eine Aktivierung mit einem Aktivierungsmittel (3 g/l H_2O_2), das ein Titanphosphat enthält, während 0,5 Minuten bei Raumtemperatur.
 d) Danach wurde bei ca. 55°C während 3 Minuten durch Tauchen phosphatiert.
 e) Schließlich wurde mit Leitungswasser während 0,5 Minuten bei Raumtemperatur gespült.
 f) Die phosphatierten Oberflächen wurden mit Preßluft getrocknet.

Die Zusammensetzung der zur Phosphatierung verwendeten wäßrigen Lösungen und die Eigenschaften der Phosphatschichten ergeben sich aus Tabelle 1.

- Entsprechend den Ausführungsbeispielen 1 und 2 wurden Vergleichsversuche mit an sich bekannten Phosphatierungslösungen durchgeführt, die aber einen anderen Beschleuniger enthielten (Vergleichsversuche A und B). Außerdem wurde ein Vergleichsversuch mit einer bezüglich des $\text{Zn} : \text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnisses nicht erfindungsgemäßen Phosphatierungslösung durchgeführt, die als Beschleuniger Nitroguanidin enthielt (Vergleichsversuch C). Bei den Vergleichsversuchen A, B, C wurden die Verfahrensschritte a) bis f) durchgeführt. Die Zusammensetzung der für die Vergleichsversuche verwendeten Phosphatierungslösungen und die Eigenschaften der Phosphatschichten ergeben sich aus Tabelle 2.

- Der Vergleich der Ausführungsbeispiele 1 und 2 mit den Vergleichsversuchen A, B und C zeigt, daß mit der erfindungsgemäßen Phosphatierungslösung gegenüber den bekannten und bewährten Phosphatierungslösungen gute Ergebnisse erzielt werden, wobei das Nitroguanidin gegenüber dem Beschleuniger NO_2^- allerdings wesentlich bessere Gebrauchseigenschaften hat. Der Vergleichsversuch C zeigt, daß erst durch die Anwendung der erfindungsgemäßen Parameter gute und praxisgerechte Phosphatierungsergebnisse erzielt werden.

- Die Ausführungsbeispiele 3 und 4 wurden unter Anwendung folgender Verfahrensbedingungen durchgeführt, wobei insbesondere die Eignung der Erfindung zur Phosphatierung von Hohlräumen geprüft werden sollte: Stahlbleche wurden in einem Kasten, der einen Hohlraum simulierte, entsprechend den Verfahrensschritten a) bis e) behandelt, die auch bei den Ausführungsbeispielen 1 und 2 zur Anwendung kamen. Die Trocknung der phosphatierten Stahlbleche erfolgte im Hohlraum (Kasten) bei Raumtemperatur ohne Preßluft. Die Zusammensetzung der zur Phosphatierung eines Hohlraums verwendeten wäßrigen Lösungen und die Eigenschaften der Phosphatschichten ergeben sich aus Tabelle 3.

- Die Phosphatschichten der Ausführungsbeispiele 3 und 4 hatten bezüglich Schichtgewicht, Kristallit-Kantenlänge und Mindestphosphatierzeit etwa die gleichen Eigenschaften wie die Phosphatschichten der Ausführungsbeispiele 1 und 2.

- Entsprechend den Ausführungsbeispielen 3 und 4 wurden die Vergleichsversuche D und E durchgeführt, wobei die einzelnen Verfahrensschritte identisch waren. Die bei den Vergleichsversuchen D und E benutzten Phosphatierungslösungen sind an sich bekannt und enthalten als Beschleuniger Hydroxylamin. Die Zusammensetzung der zur Durchführung der Vergleichsversuche D und E verwendeten Lösungen und die Eigenschaften der Phosphatschichten sind in Tabelle 4 angegeben.

- Ein Vergleich der Ausführungsbeispiele 3 und 4 mit den Vergleichsversuchen D und E zeigt, daß mit der Erfindung eine sehr gute Phosphatierung von Hohlräumen erreicht werden kann, denn entsprechend der Erfindung werden vollständige, geschlossene Phosphatschichten erzeugt, und eine Flugrostbildung tritt nicht ein. Der Begriff "Flugrostbildung" beinhaltet, daß sich auf der metallischen Oberfläche, die keine vollständige, geschlossene Phosphatschicht besitzt, während der Trocknung eine Rostschicht bildet, was sehr nachteilig ist. In einigen Fällen bleibt die Flugrostbildung aus, obwohl keine vollständige, geschlossene Phosphatschicht vorhanden ist, was auf einer Passivierung der metallischen Oberfläche durch die Phosphatierungslösung beruhen dürfte.

Tabelle 3

	<u>Beispiel 3</u>	<u>Beispiel 4</u>	
5	Zn ²⁺	1,4 g/l	1,9 g/l
	Ni ²⁺	1,0 g/l	1,0 g/l
	Mn ²⁺	1,0 g/l	1,0 g/l
10	P ₂ O ₅ (gesamt)	12,0 g/l	12,0 g/l
	S-Wert	0,09	0,09
	NO ₃ ⁻	3,0 g/l	3,0 g/l
15	Nitroguanidin	0,5 g/l	0,9 g/l
	Na ⁺	die für Titrationsdaten-Einstellung erforderliche Menge	
20	Vollständige, geschlossene Phosphatschicht	ja	ja
25	Fingrostbildung	nein	nein

Tabelle 4

	<u>Vergleichsversuch D</u>	<u>Vergleichsversuch E</u>	
30	Zn^{2+}	1,4 g/l	1,9 g/l
	Ni^{2+}	1,0 g/l	1,0 g/l
35	Mn^{2+}	1,0 g/l	1,0 g/l
	P_2O_5 (gesamt)	12,0 g/l	12,0 g/l
	S-Wert	0,09	0,09
	NO_3^-	3,0 g/l	3,0 g/l
	Hydroxylamin	1,0 g/l	1,0 g/l
45	Na^+	die für Titrationsdaten-Einstellung erforderliche Menge	
	Vollständige, geschlossene Phosphatschicht	nein	nein
50	Fingrostbildung	ja	nein

Patentansprüche

- 55 1. Wäßrige, phosphathaltige Lösung zur Erzeugung von Phosphatschichten auf metallischen Oberflächen aus Eisen, Stahl, Zink, Zinklegierungen, Aluminium oder Aluminiumlegierungen, die 0,3 bis 5 g Zn^{2+} /l, und 0,1 bis 3 g Nitroguanidin/l enthält, wobei der S-Wert 0,03 bis 0,3 und das Gewichtsverhältnis $Zn : P_2O_5 = 1 : 5$ bis $1 : 30$ beträgt, und die feinkristalline Phosphatschichten erzeugt, in denen die Kristallite eine maximale Kantenlänge $< 15 \mu m$ haben.
- 60 2. Wäßrige Lösung nach Anspruch 1, die 0,3 bis 3 g Zn^{2+} /l, enthält.
3. Wäßrige Lösung nach den Ansprüchen 1 bis 2, die 0,5 bis 20 g NO_3^- /l enthält.
4. Wäßrige Lösung nach den Ansprüchen 1 bis 3, die 0,01 bis 3 g Mn^{2+} /l und/oder 0,01 bis 3 g Ni^{2+} /l und/oder 1 bis 100 mg Cr^{2+} /l und oder 10 bis 300 mg Co^{2+} /l enthält.
- 65 5. Wäßrige Lösung nach den Ansprüchen 1 bis 4, die 0,01 bis 3 g F^- /l und/oder 0,05 bis 3,5 g/l mindestens eines komplexen Fluorids enthält.
6. Wäßrige Lösung nach Anspruch 5, die als komplexes Fluorid $(SiF_6)^{2-}$ oder $(BF_4)^-$ enthält.
7. Verfahren zur Phosphatierung, bei dem die metallischen Oberflächen gereinigt, anschließend mit der

- wäßrigen, phosphathaltigen Lösung gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 während einer Zeit von 5 Sekunden bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 15 bis 70°C behandelt und schließlich mit Wasser gespült werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem die Behandlung der metallischen Oberflächen mit der Phosphatierungslösung durch Spritzen, Tauchen, Spritztauchen oder Aufwalzen erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die zum Spritzen verwendete Phosphatierungslösung ein Gewichts- 5
verhältnis $Zn : P_2O_5 = 1 : 10$ bis $1 : 30$ aufweist.
10. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem die zum Tauchen verwendete Phosphatierungslösung ein Gewichtsverhältnis $Zn : P_2O_5 = 1 : 5$ bis $1 : 18$ aufweist.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 10, bei dem die metallischen Oberflächen nach der Reinigung mit einem Aktivierungsmittel behandelt werden, das ein titanhaltiges Phosphat enthält. 10
12. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 11, bei dem die metallischen Oberflächen nach dem der Phosphatierung folgenden Spülvorgang mit einem Passivierungsmittel nachbehandelt werden.
13. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem das Nitroguanidin in die wäßrige Lösung in Form einer stabilen, wäßrigen Suspension eingebracht wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die stabile, wäßrige Suspension als Stabilisator ein Schichtsilikat 15
enthält.
15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem als Stabilisator die Schichtsilikate $[Mg_6(Si_{7,4}Al_{0,6})O_{20}(OH)_4]Na_{0,6} \cdot xH_2O$ und $[(Mg_{5,4}Li_{0,6})Si_8O_{20}(OH)_4F_4]Na_{0,6} \cdot xH_2O$ in einer Menge von 10 bis 30 g/l Nitroguanidin-Suspension verwendet werden.
16. Verwendung der wäßrigen, phosphathaltigen Lösung nach den Ansprüchen 1 bis 6 und des Verfahrens 20
zur Phosphatierung nach den Ansprüchen 7 bis 15 zur Behandlung von Werkstücken vor der Lackierung.
17. Verwendung nach Anspruch 16 zur Behandlung von Werkstücken vor der Elektrottauchlackierung.

25

30

35

40

45

50

55

60

65